

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-12152

(43)公開日 平成11年(1999)1月18日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
A 61 K	7/48	A 61 K 7/48
	7/00	7/00
	7/08	7/08
	7/075	7/075
	7/08	7/08

審査請求 本請求 請求項の枚数 2 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-162587

(22)出願日 平成9年(1997)6月19日

(71)出願人 000221111

東芝シリコン株式会社  
東京都港区六本木6丁目2番31号

(72)発明者 佐藤 亨幸

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

(72)発明者 中島 正久

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

(74)代理人 弁理士 須山 佐一

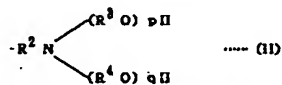
(54)【発明の名称】 化粧料

(57)【要約】

【課題】柔軟効果と油っぽさのない使用感に優れた化粧

$$Z a (R^1)_b SiO_{1.4 - (a+b)/2} \cdots \cdots (I)$$
(上式中、 $R^1$  は置換もしくは非置換の1価の炭化水素基を表し、 $Z$ は下式(II)で表される)

【化1】

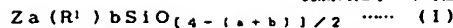
(上式中、 $R^2$  は2価の炭化水素基を表し、 $R^3$  および

料を提供することを目的とする。

【解決手段】 平均組成式(I)

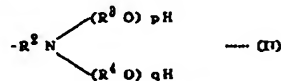
$R^1$  はそれぞれ炭素数1から4の2価の炭化水素基を表し、 $p$ および $q$ はそれぞれ $0 \leq p \leq 50$ 、 $0 \leq q \leq 50$  および $2 < (p+q)$ を満たす整数であり、 $a$ および $b$ はそれぞれ $0 < a \leq 1$ 、 $0 < b < 2$ および $1.9 \leq (a+b) \leq 2.1$ を満たす数である)で示される分子量500から5000、000のN-ポリオキシアルキレンアミノアルキル基含有ポリオルガノシロキサンを含む化粧料。

## 【特許請求の範囲】

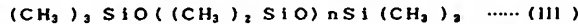


(上式中、 $R^1$  は置換もしくは非置換の1価の炭化水素基を表し、 $Z$ は下式(II)で表される)

## 【化1】



(上式中、 $R^2$  は2価の炭化水素基を表し、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ炭素数1から4の2価の炭化水素基を表



( $n$ は3,000 $\leq n \leq$ 20,000の範囲である)で示される高分子量シロキサンを含有することを特徴とする請求項1記載の化粧料。

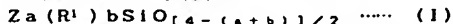
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、柔軟効果と使用感に優れた化粧料に係わり、アミノポリエーテル変性シリコン化合物を配合した化粧料に関する。

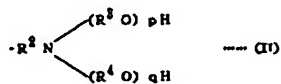
## 【0002】

【従来の技術】従来、化粧料には毛髪や皮膚の保護などの目的で油分が配合されているが、油分の性質によっては使用時にべたつくまたは油っぽいなどの欠点が生じる。さっぱりした感触とその持続性を得るために、高分子量ジメチルシロキサンが配合されている。近年、これらにさらに油っぽさを抑えるような柔らかな感触が求められているが、高分子量ジメチルシロキサンではこの特性を満足できないために、アミノ変性シリコンの配合が検討されている。特開平5-85918号公報に開示されているアンモニウム変性高分子シリコンでは、柔軟効果が不十分であった。また、特開平2-273609号公報および特開平2-273612号公報に開示されているアモジメチコン(Amodimethicone、米国Cosa

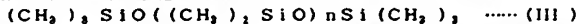


(上式中、 $R^1$  は置換もしくは非置換の1価の炭化水素基を表し、 $Z$ は下式(II)で表される)

## 【化2】



(上式中、 $R^2$  は2価の炭化水素基を表し、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ炭素数1から4の2価の炭化水素基を表



( $n$ は3,000 $\leq n \leq$ 20,000の範囲である)で示される高分子量シロキサンを含有することを特徴としている。

【0007】本発明に用いられるN-ポリオキシアルキレンアミノアルキル基含有ポリオルガノシロキサンのシ

## 【請求項1】 平均組成式(I)

し、 $p$ および $q$ はそれぞれ $0 \leq p \leq 50$ 、 $0 \leq q \leq 50$  および $2 < (p+q)$ を満たす整数であり、 $a$ および $b$ はそれぞれ $0 < a \leq 1$ 、 $0 < b < 2$ および $1.9 \leq (a+b) \leq 2.1$ を満たす数である)で示される分子量500から500,000のN-ポリオキシアルキレンアミノアルキル基含有ポリオルガノシロキサンを含むことを特徴とする化粧料。

【請求項2】 前記N-ポリオキシアルキレンアミノアルキル基含有ポリオルガノシロキサンおよび一般式

etic Ingredient Dictionary第3版に記載)では十分な柔軟効果が得られず、トリメチルシリルアモジメチコンでは柔軟効果は得られるものの、洗い落ちにくいことから蓄積し、ごわつき感がでるといった問題があり、使用感の改善が望まれていた。

【0003】また、特に毛髪化粧料には、静電気防止、光沢感、櫛通りの良さ、ドライヤー等の熱による損傷防止、皮膚や粘膜に対する刺激が低い、枝毛や切れ毛等毛髪の損傷防止といったことも同時に望まれる。これらを同時に満足するような毛髪化粧料はこれまでなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような欠点を解決し、柔軟効果と油っぽさのない使用感に優れた化粧料を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、アミノポリエーテル変性シリコン化合物を配合することにより、柔軟効果と使用感に優れた化粧料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明の化粧料は、平均組成式(I)

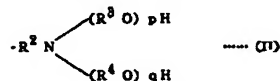
し、 $p$ および $q$ はそれぞれ $0 \leq p \leq 50$ 、 $0 \leq q \leq 50$  および $2 < (p+q)$ を満たす整数であり、 $a$ および $b$ はそれぞれ $0 < a \leq 1$ 、 $0 < b < 2$ および $1.9 \leq (a+b) \leq 2.1$ を満たす数である)で示される分子量500から500,000のN-ポリオキシアルキレンアミノアルキル基含有ポリオルガノシロキサンを含むことを特徴としている。また、本発明の化粧料は、前記N-ポリオキシアルキレンアミノアルキル基含有ポリオルガノシロキサンおよび一般式

ロキサン単位あたりの平均組成式である上記式(I)において、 $R^1$  は置換もしくは非置換の1価の炭化水素基であり、具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシルのようなアルキル基；シクロペ

ンチル、シクロヘキシルのようなシクロアルキル基；2-フェニルエチル、2-フェニルプロピルのようなアラキル基；フェニル、トリルのようなアリール基；クロロメチル、クロロフェニル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、シアノエチルのような置換炭化水素基が挙げられ、これらの置換基は、1種だけを用いても、2種以上を同一分子内に併存させて用いても構わない。

【0008】これらの中でも、原料の入手と合成が容易なこと、および得られる化粧料の特性が良好なことから、炭素数1~4のアルキル基が好ましく、とりわけメチル基が好ましい。

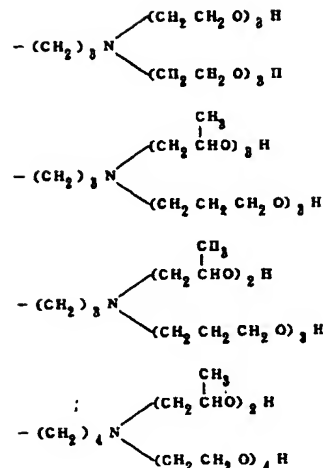
【0009】平均組成式(1)において、Zは【化3】



で表される、窒素原子に2個より多いオキシアルキレン基が結合したアミノアルキル基である。ここでR<sup>2</sup>は2個の炭化水素基であり、加水分解に対する安定性から、ケイ素原子と窒素原子の間に3個以上の炭素原子からなる炭素鎖を形成することが好ましく、具体的には-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> -, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> -, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> -, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> CH(CH<sub>3</sub>) -などが例示される。また、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> はそれぞれ炭素数1~4の2個の炭化水素基であり、具体的には、-CH<sub>3</sub> -, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> -, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> -, -CH<sub>2</sub> CH(CH<sub>3</sub>) -, -CH<sub>2</sub> CH(CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) -などが例示され、同一ポリオキシアルキレン鎖に1種または2種以上を併存させても構わない。中でも得られる化粧料の特性が良好なことから、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> -または-CH<sub>2</sub> CH(CH<sub>3</sub>) -であることが好ましい。pおよびqはそれぞれオキシアルキレン単位の数を表し、0 ≤ p ≤ 50 および 0 ≤ q ≤ 50、好ましくは1 ≤ p ≤ 50、1 ≤ q ≤ 50、かつ2 < (p+q)、好ましくは2 < (p+q) ≤ 50、より好ましくは2 < (p+q) ≤ 20を満たす整数である。p+qが2以下では親水性が十分でないために油っぽさの改善が不十分になる。またp+qが増すとアミンの含有量が低下する。そこで、本発明の化粧料の柔軟性を維持するためには、十分なアミン含有量を確保するように、p+qが50以下であることが好ましい。Zとしては例えば、下記の式で示される基が例示される。

【0010】

【化4】

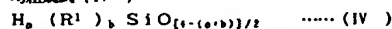


平均組成式(1)において、aおよびbはそれぞれ、0 < a ≤ 1 および 0 < b < 2を満たす数であり、好ましくは0 < a ≤ 0.5、1.5 < b < 2である。aが1より大きいと、柔軟性が不十分となり、bが2以上の場合は配合が難しくなる。さらに、このような本発明に用いられるN-ポリオキシアルキレンアミノアルキル基含有ポリオルガノシロキサンは実質的に直鎖状、あるいは部分的に分岐状のものであり、a+bは1.9から2.1の範囲である。

【0011】該ポリシロキサンは、分子量が500から500,000、好ましくは10,000から100,000である。500未満では良好な特性を得ることが難しく、500,000より大きいと取り扱いが不便となる。

【0012】また該ポリシロキサンの粘度は、10 cPから1,000,000 cP、好ましくは100 cPから100,000 cPである。10 cP未満では良好な特性を得ることが難しく、1,000,000 cPより大きいと取り扱いが不便となる。

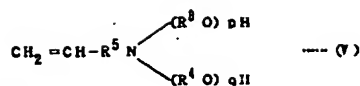
【0013】このようなN-ポリオキシアルキレンアミノアルキル基含有ポリオルガノシロキサンは、例えば平均組成式(IV)



(式中、R<sup>1</sup>、aおよびbは前記と同じである)で示されるポリオルガノハイドロジェンシロキサンと、例えば

一般式(V)

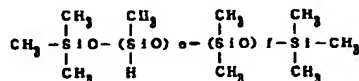
【化5】



(式中、 $\text{R}^5$  は2価の炭化水素基を表し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $p$ および $q$ は前記と同じである)で示されるN-ポリオキシアルキレンアルケニルアミンとを、白金または白金化合物のような付加反応用触媒を使用してヒドロシリル化することにより、合成することができる。

【0014】上記の式(IV)の平均組成式を有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、分子中にSi-H結合を含むシリコンであり、ポリシロキサンの骨格は直鎖状、分岐状または環状のいずれでもよく、また、Si-H結合の位置は、分子鎖の末端または中間シロキサン単位のいずれにあってもよい。

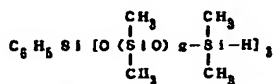
【0015】このようなポリオルガノハイドロジェンシロキサンの代表例としては、 $\text{R}^1$  がメチル基である次のようなものが例示される。



(式中、 $e$ および $f$ はそれぞれ、 $0 \leq e \leq 1$ 、 $0.000$ および $0 \leq f \leq 1$ 、 $0.000$ であって、さらに $20 \leq (e+f) \leq 1,000$ を満たす整数である)なお、上記の式はランダム共重合体でもよく、必ずしもブロック共重合体を意味するものではない。

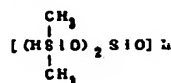
【0018】

【化8】



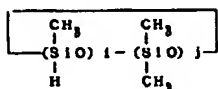
(式中、 $g$ は $6 \leq g \leq 1,000$ を満たす整数である)

【化9】



(式中、 $h$ は $3 \leq h \leq 1,000$ を満たす整数である)および

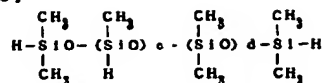
【化10】



(式中、 $i$ および $j$ はそれぞれ、 $1 \leq i \leq 10$ および $0 \leq j \leq 10$ であって、さらに $3 \leq (i+j) \leq 10$ を満たす整数である)なお、上記の式はランダム共重合体で

【0016】

【化6】



(式中、 $c$ および $d$ はそれぞれ、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0.000$ および $0 \leq d \leq 1$ 、 $0.000$ であって、さらに $20 \leq (c+d) \leq 1,000$ を満たす整数である)なお、上記の式はランダム共重合体でもよく、必ずしもブロック共重合体を意味するものではない。

【0017】

【化7】

もよく、必ずしもブロック共重合体を意味するものではない。

【0019】これらのポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、公知の方法に従って合成することができる。

例えば、メチルジクロシラン、ジメチルクロシラン、ジエチルクロシランのようにSi-H結合を有するクロシラン類、または対応するアルコキシシラン類を、目的物の分子設計に従い、必要に応じて、トリメチルクロシラン、フェニルトリクロシランなどのSi-H結合を含まないクロシラン類、もしくは対応するアルコキシシラン類またはアルキルシリケートと共加水分解することにより得ることができる。あるいは、テトラメチルシクロテトラシロキサンまたはオクタメチルシクロテトラシロキサンなどの環状シロキサン化合物と、テトラメチルジシロキサンまたはヘキサメチルジシロキサンなどのジシロキサン類とを、所望の平均組成式に応じて混合し、酸触媒の存在下に重合・平衡化するなどの方法によっても得ることができる。

【0020】N-ポリオキシアルキレンアルケニルアミン(V)において、 $\text{R}^5$  は2価炭化水素基を表す、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^5$  がポリアルキルハイドロジェンシロキサンと付加反応することにより、式(II)における2価の炭化水素基 $\text{R}^2$ を形成する。

【0021】上記化合物(V)は公知の方法により合成することができる。例えば、アルケニルアミンを反応開始剤として、所定量のアルケノキシドの開環付加重合反応を行うことにより、容易に得ることができる。アルケニルアミンとしては、アリルアミン、ブテニルアミ

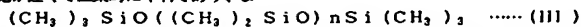
ン、オクテニルアミンなどが例示される。またアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなどが例示される。これらのアルキレンオキシドは、1種または2種以上を併用して共重合体とすることもできる。共重合体としてはランダム共重合体であってもブロック共重合体であってもよい。このようにして得られる化合物は、大部分が第三級化されたアミンからなり、一部に第二級アミンおよび原料の第一級アミンを含む場合もあるが、第一級アミンはその後の反応のヒドロシリル化を阻害する要因となるので、反応条件の制御や分離操作などにより、できる限り少なくすることが好ましい。

【0022】アルキレンオキシドの付加モル数を示す $p$ および $q$ は、前述のように、 $0 \leq p \leq 50$ および $0 \leq q \leq 50$ 、好ましくは $1 \leq p \leq 50$ 、 $1 \leq q \leq 50$ であって、かつ $2 < (p+q)$ を満たす整数である。

【0023】前記の反応は、アルキレンオキシドの性状に合わせて、加圧下または常圧下で行われる。反応は無触媒でも進行するが、反応を促進するために触媒を使用することもできる。反応触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ触媒が使用できる。触媒を使用した場合は中和剤として酸が使用されるが、この場合、リン酸や酢酸などの弱酸によって中和することが好ましい。

【0024】式(IV)の構成単位を有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンと、N-ポリオキシアルキレンアルケニルアミン(V)とのヒドロシリル化反応による、本発明に用いられるN-ポリオキシアルキレンアミノアルキル基含有ポリオルガノシロキサンの合成法について、以下に説明する。

【0025】ヒドロシリル化反応の触媒としては、白金、パラジウム、ロジウムなどの白金族系金属またはその化合物が使用され、中でも一般的に白金化合物が使用される。白金触媒としては、白金黒、白金カーボンまたは白金アルミナなどの白金担持触媒；塩化白金酸のイソプロパノール溶液、白金オクタノール錯体や白金とビニルシロキサン類との錯体などの白金錯体化合物；または白金コロイドなどが例示される。触媒の量は白金原子に換算して0.1から1,000ppmであり、好ましくは1から500ppmの範囲で使用される。0.1ppmより少ないと、反応が遅くて工業的に不利であり、ま



( $n$ は3,000 $\leq n \leq$ 20,000の範囲である)で示される高分子量シロキサンを併用することが好ましい。併用することにより、毛髪化粧料を調製して使用した場合、枝毛や切れ毛等の毛髪の損傷防止・修復の効果のみならず、毛髪に対してより優れた滑らかさなどの柔軟効果を付与することができる。良好な特性の化粧料が得られることから、平均重合度の $n$ は特に4,000~10,000のものが好ましい。

た1,000ppmより多くてもそれだけの効果は得られず、白金化合物が高価なため経済的に不利となる。

【0026】この反応は無溶媒で行うこともできるが、反応性を向上させるために適当な溶媒を用いてもよい。このような溶媒としては、トルエン、キシレンなどの炭化水素類；イソプロパノールなどのアルコール類などが例示される。反応は適当な加熱条件下で行われ、温度は60から120℃の範囲に設定されることが好ましい。60℃よりも低い温度では反応の進行が遅くて不利であり、120℃よりも高い温度ではポリエーテル部分の熱劣化などの副反応が生じる恐れがあり、好ましくない。通常は反応を容易に制御できることから、N-ポリオキシアルキレンアルケニルアミンまたはポリオルガノハイドロジェンシロキサンを滴下する方法が取られるが、活性の弱い触媒を用いて、金属材料をはじめから混合した状態で反応を開始することもできる。反応は加熱状態で3から20時間撹拌することによって行われる。得られる化合物の保存安定性などから、一般にSi-H結合が残存するSi-H結合をアルコール類や不飽和炭化水素類などと反応させる処理工程が含まれてもよい。またSi-H結合を残存させないために、アルケニル基をSi-H結合の1.3倍モル程度と、過剰な状態で反応を行わせることが好ましい。

【0027】単離・精製は、通常知られた方法によって行うことができる。たとえば反応の完結後に溶媒、低沸点分、未反応物などを蒸留により除去し、その後、触媒の除去などの目的で、伊過などの精製工程を行う。

【0028】以上のように、分子構造を容易にコントロールすることも本発明の特徴である。従って、系の分散安定性を保ったり、粘度をコントロールすることも容易である。

【0029】本発明のアミノポリエーテル変性シリコン化合物の化粧料への配合量は特に制限されないが、良好な柔軟性が得られることから0.1重量%以上を配合することが好ましい。ただし、皮膚に対する感触等を考慮すると、最終製品としてのアミノ含有量は30重量%以下が好ましく、特に好ましくは0.5~10重量%配合することが好ましい。

【0030】本発明の化粧料においては、特に一般式(III)

【0031】一般式(III)の高分子量シロキサンを併用する場合は、化粧料への配合量を0.05~20重量%、特に0.1~10重量%となるようにすることが好ましい。

【0032】本発明における化粧料とは毛髪化粧料、皮膚化粧料、メイクアップ化粧料のみならず、日焼け止め化粧料、医薬部外品などの使用に感触が問題とされる全ての製品を包含するものである。具体的な用途として

は、シャンプー、リンス、ヘアクリーム、ヘアオイル、ヘアローション、カラーリング剤、液体または固体ボマード、チック、シェービングフォーム、スキนครリーム、シェービングクリーム、スキンローション等が挙げられる。また剤型も、用途に応じて、液状ばかりでなく、パウダー、エマルジョン、ケーキ等任意であり、形態は制限されない。また前記毛髪化粧料における毛髪とは、頭髮ばかりでなく、それ以外の人毛、かつら等の人工毛、獣毛等も含む。

【0033】本発明の化粧料の調製には、上記の必須成分に加えて、目的に応じて本発明の効果を損なわない範囲で、通常の化粧品原料や医薬部外品原料として用いられる成分を適宜配合することができる。これらの成分として、例えば、流動パラフィン、スクワラン、ラノリン誘導体、高級アルコール、各種エステル油、アボガド油、バーム油、牛脂、ホホバ油、シリコン油、ポリアルキレングリコールポリエーテルおよびそのカルボン酸オリゴエステル化合物、テルペン系炭化水素油などの油分；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、ポリエチレングリコール等の水溶性多価アルコール、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、ヒロリドンカルボン酸塩等の保湿剤；紫外線吸収剤；紫外線散乱剤；アクリル系樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルピロリドン等の

樹脂類；大豆蛋白、ゼラチン、コラーゲン、絹フィブロイン、エラスチン等の蛋白または蛋白分解質；エチルパラベン、ブチルパラベン等の防腐剤；各種アミノ酸、ピオチン、パントテン酸誘導体等の賦活剤；アオリアゾール、デキストラン硫酸ナトリウム、ビタミンE誘導体、ニコチン酸誘導体等の血行促進剤；硫黄、チアントール等の抗脂漏剤；エタノール、イソプロパノール、テトラクロロジフルオロエタン、ノルマルパラフィン、イソパラフィン、環状あるいは直鎖状の揮発性シリコン等の希釈剤、カルボキシビニルポリマー等の増粘剤；薬剤；香料；色材；シリカ粉末、タルク粉末、ポリエチレン樹脂粉末、シリコンゴム粉末、シリコン樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末等の各種粉末等が挙げられる。

【0034】

【発明の実施の形態】以下に実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。本発明はこれにより限定されるものではない。部は重量によるものとし、配合量は重量％である。実施例に先立ち、本発明で用いるアミノポリエーテル変性シリコン化合物の合成例を示す。なお、粘度およびその他物性は25℃で測定した値である。使用したポリメチルヒドロジェンシロキサンは次の3種類である。

【0035】

MD<sup>2</sup>, D<sub>40</sub>M (粘度40センチポイズ) ..... S-1

MD<sup>2</sup>, D<sub>60</sub>M (粘度3,300センチポイズ) ..... S-2

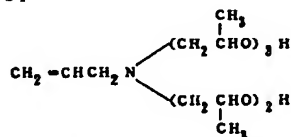
MD<sup>2</sup>, D<sub>60</sub>M (粘度6,300センチポイズ) ..... S-3

Mは(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>、D<sup>2</sup>はH(CH<sub>3</sub>)SiO、Dは(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiOのシロキシ単位をそれぞれ表す。

【0036】また、N-ポリオキシアルキレンアルケニルアミンとして、アリルアミンを開始剤とした、プロピレンオキシドをアリルアミン1モル当たり5モル付加させた、次式で示される化合物P-1(分子量347、全アミン価162、第三級アミン価163)を用いた。

【0037】

【化11】



N-ポリオキシアルキレンアミノアルキル基含有ポリオルガノシロキサン(A-1、A-2、A-3)の調製

【A-1】凝縮冷却器、攪拌装置および滴下漏斗を取り付けた四つ口フラスコに、S-1を165部とトルエンを190部仕込み、窒素気流下で100℃に昇温した。次にP-1を88部と塩化白金酸のイソプロパノール溶液(白金元素含有量1%)0.5部との混合物を、滴下

漏斗から30分かけて滴下した。滴下とともに発熱が観測され、液温は105℃まで昇温した。そのまま5時間攪拌を続け、赤外線吸収スペクトル分析によりSi-H結合の吸収(2140cm<sup>-1</sup>)の消失したところを確認した。次に120℃、5mmHgの状態に1時間保ちトルエンおよびその他の低沸点成分を完全に除去した。冷却後ろ過し、淡黄色透明の液体である化合物A-1を得た。

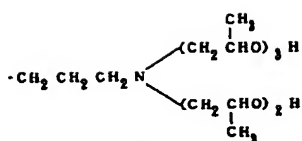
【0038】A-1の粘度、比重、屈折率、アミン当量および数平均分子量の測定値を表1に示す。これらの結果および赤外線吸収スペクトル分析より、A-1は以下のような構造式(VI)で示されるN-ポリオキシプロピレンアミノアルキル基含有ポリメチルシロキサンであることが確認された。

【0039】MD<sup>2</sup>, D<sub>40</sub>M ..... (VI)

ここで、MとDは上述のとおりであり、D<sup>2</sup>はZ(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO単位を示し、Zは次式で示される基である。

【0040】

【化12】



ここでアミン当量および数平均分子量は、以下に示す方法によって測定した。

【0041】アミン当量：試料をイソプロパノールに溶解し、指示薬としてテトラブロモフェノールフタレインエチルエステルカリウム塩を用い、過塩素酸で滴定してアミン当量を測定した。

【0042】数平均分子量：高速液体クロマトグラフィーによって測定した。

【0043】【A-2】S-1の代わりにS-2を220部使用した以外はA-1と同様の調製方法により、化合物A-2を得た。A-2の性質をA-1と同様に測定

した。その結果を表1に示す。これらの結果より、A-2は以下のような構造式(VII)で示されるN-ポリオキシプロピレンアミノプロピル基含有ポリメチルシロキサンであることが確認された。尚、M、D、D<sup>2</sup>はA-1と同様である。

【0044】MD<sup>2</sup><sub>9</sub>D<sub>180</sub>M ..... (VII)

【A-3】S-1の代わりにS-3を229部使用した以外はA-1と同様の調製方法により、化合物A-3を得た。A-3の性質をA-1と同様に測定した。その結果を表1に示す。これらの結果より、A-3は以下のような構造式(VII)で示されるN-ポリオキシプロピレンアミノプロピル基含有ポリメチルシロキサンであることが確認された。尚、M、D、D<sup>2</sup>はA-1と同様である。

【0045】MD<sup>2</sup><sub>12</sub>D<sub>180</sub>M ..... (VIII)

【表1】

評価項目	化合物	A-1	A-2	A-3
粘度 (cP)		170	8150	8280
粘度		0.978	0.978	0.978
粘度		1.420	1.410	1.411
アミン当量 (N/mol)		1200	3510	3280
数平均分子量		4800	87000	50000

【実施例1～3、比較例1～5】本発明のオルガノポリシロキサン各4部、エタノール16部およびLPG80部をエアゾールタイプのスプレー缶に充填した。比較例として下記組成のポリシロキサン混合物

【化13】

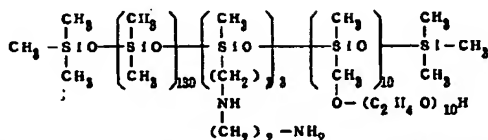
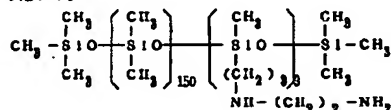
MD<sub>1000</sub>M 12%

MD<sub>87</sub>M (100 cSt) 88%

(M、Dは前述のシロキサン単位)

次式で示されるアミノ変性ポリシロキサン、

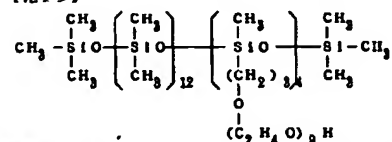
【化14】



を使用して調製した。これらを20才～40才の健康な日本人女性10名のバネラーの長さ約25cmの毛髪に均一になるようにスプレーし、しなやかさ、滑らかさ、しっとり感について官能評価を行った。官能評価はバネ

次式で示されるポリエーテル変性ポリシロキサン、

【化15】



直鎖状ジメチルシロキサン(350 cSt)および次式で示されるオルガノポリシロキサン(I)

【化16】

ラーの評価の平均点で示す。尚、各バネラーは3は良好、2は普通、1は悪いで評価した。

【0046】本発明の実施例および比較例のシロキサンのそれぞれ4部をノルマルヘプタン96部に溶解分散し

た。このそれぞれの浴中に、毛髪20gの束を30分間浸漬した後引き上げ、液の滴下が止まってからヘアドライヤーで乾燥した。次に、この髪束を45℃に調節されたペビー用カリウム石鹸の0.1重量%水溶液2リットル中で15分間軽くもみ洗った後、水洗、乾燥した。この洗髪を3回繰り返した。洗髪前および洗髪後のオルガノポリシロキサンが付着量を蛍光X線装置（理学電機工業社製）を使用して測定し、洗髪前の付着量を100と

したときの洗髪後の付着量をオルガノポリシロキサン残率として示した。また、洗髪後の毛髪について、指触によりごわつき感の官能評価を行った。評価は前述のとおり、3は良好、2は普通、1は悪いで評価した。

【0047】以上の結果を表2に示す。

【0048】

【表2】

配合比	実施例			比較例				
	1	2	3	1	2	3	4	5
A-1	4							
A-2		4						
A-3			4					
シリコーン樹脂				4				
シリコーン樹脂					4			
シリコーン樹脂						4		
シリコーン樹脂 (350CSE)							4	
シリコーン樹脂 (I)								4
エタノール	16	16	16	16	16	16	16	16
LP G	80	80	80	80	80	80	80	80
評価項目								
しなやかさがある	2.8	2.8	2.9	1.8	2.5	1.6	1.3	2.7
滑らかさがある	2.7	2.8	2.9	2.0	2.5	2.0	2.4	2.7
しっとり感がある	2.6	2.7	2.9	1.5	2.5	1.4	1.2	2.7
シリコーン残率%	9	11	12	5	50	9	10	40
ごわつき感がない	2.9	2.7	2.6	2.8	1.3	2.7	2.5	1.4

【実施例4～7、比較例6～9】それぞれ表3に示すような組成で、ヘアフォーム、シャンプー、リンスおよび

$$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \quad \cdots \cdots (\text{III})$$

で表されるものである。20才～40才の健康な日本人女性10名のバネラーの長さ約25cmの毛髪に均一に使用し、しなやかさ、滑らかさ、しっとり感について官能評価を行った。官能評価はバネラーの評価の平均点で示す。尚、各バネラーは、3は良好、2は普通、1は悪いで評価した。これらの組成物で毛髪を処理した後に、

トリートメントを開製した。実施例4と7で用いた高分子量ジメチルシロキサンの一般式は、

さらに市販のシャンプーで洗髪し、このサイクルを5回繰り返した後の、乾燥後の毛髪のごわつき感について官能評価を行った。評価は前述のとおり、3は良好、2は普通、1は悪いで評価した。

【0049】

【表3】



	実施例4	比較例6
ヘアフォーム		
軟質結晶イソパラフィン (C12~C15)	20.0%	20.0%
高分子量ジメチルシロキサン ( $n=5000$ )	2.0	2.0
A-1	3.0	
アミノ酸性ポリシロキサン		3.0
プロピレングリコール	6.0	6.0
トリオキシエチレン (80セル) 硬化ヒマシ油エステル	2.0	2.0
カチオン化セルロースポリマー-JR-400 (UCC社製)	0.2	0.2
水溶性エラストマー	10.0	10.0
イオン交換水	48.8	48.8
ジメチルエーテル	4.0	4.0
LPG	6.0	6.0
シヤンブー		
N-ラウロイル-N'-カルボキシメチル-N'- (2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミンナトリウム	15.0	15.0
カチオン化セルロースポリマー-JR-400 (UCC社製)	0.5	0.5
A-1	0.5	
ポリエーテル酸性ポリシロキサン		0.5
イオン交換水	84.0	84.0
リンス		
ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド	2.0	2.0
A-2	0.5	
オルガノポリシロキサン(I)		0.5
セチルアルコール	3.0	3.0
プロピレングリコール	2.0	2.0
イオン交換水	92.5	92.5
トリートメント		
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1.0	1.0
ベヘニルアルコール	3.0	3.0
ジメチルシロキサン (20 cSt)	1.8	1.8
高分子量ジメチルシロキサン ( $n=7000$ )	0.2	0.2
A-3	1.0	
オルガノポリシロキサン(D)		1.0
グルコース-6-ミリスチルモノエステル	1.0	1.0
1,3-ブチレングリコール	9.0	9.0
プロピレングリコール	8.0	8.0
イオン交換水	75.0	75.0

以上の結果を表4に示す。

【表4】

【0050】

評価項目	実施例			比較例		
	4	5	6	7	8	9
しなやかさがある	2.5	2.4	2.6	2.6	2.5	2.4
滑らかさがある	2.8	2.5	2.4	2.7	2.6	2.5
しっとり感がある	2.7	2.8	2.6	2.8	2.5	2.3
洗髪後のごわつき感がない	2.7	2.8	2.6	2.8	1.1	2.0
平均点	2.7	2.6	2.6	2.7	2.2	2.1

表2および表4の結果より、比較例1、3および4は、柔軟効果の官能評価指標であるしなやかさ、滑らかさ、しっとり感に劣り、特に比較例4ではべたつきが感じられ、比較例2および5は、柔軟効果は良いものの、シリコン残率が低く、ごわつき感の改善は期待できないことがわかった。さらに比較例6、8および9も柔軟効果は良いものの、洗髪後にごわつき感があり、比較例7はごわつき感はないものの柔軟効果に劣ったうえにべたつきが感じられ、どの比較例も柔軟効果と使用感を同時に満たすものではなかった。これに対し、実施例1から3の化粧料は、柔軟効果に優れていると同時にべたつき感もなく、シリコン残率が低く、ごわつき感の改善が期待でき、実施例4から7の化粧料も、柔軟効果に優れ

ていると同時に、洗髪後のごわつき感のない使用感に優れたものであることがわかった。

【0051】

【発明の効果】このように本発明によれば、柔軟効果とべたつき感のなさという相反する性質を兼ね備えた優れた化粧料が実現された。特に、本発明を毛髪化粧料に適用すると、熱による毛髪の損傷を防ぎ、毛髪のきしみやばさつきを抑えて毛髪に光沢を与え、掃通りが良く静電気を起こすことがなく、さらに優れた柔軟効果とごわつき感のない優れた使用感を有し、皮膚や粘膜に対する刺激の少ない毛髪化粧料にすることができる。

【0052】

(10)

特開平11-12152

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08L 83/08

識別記号

FI  
C08L 83/08